

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Naoki IMACHI et al.

Serial Number: Not Assigned

Examiner: Not Assigned

Filed: July 28, 2003

Art Unit: Not Assigned

For: NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

July 28, 2003

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-223010, filed July 31, 2002

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

In the event any fees are required, please charge our Deposit Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK



Keiko Tanaka Kubovcik
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. SNY-036
The Farragut Building
Suite 710
900 17th Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 887-9023
Fax: (202) 887-9093
KTK/cfm

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-223010

[ST.10/C]:

[JP 2002-223010]

出 願 人

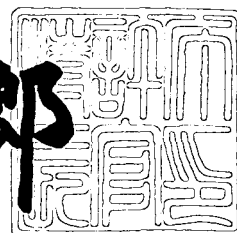
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2003年 7月 1日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3051831

【書類名】 特許願

【整理番号】 LCA1020014

【提出日】 平成14年 7月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 井町 直希

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 吉村 精司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 藤谷 伸

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095382

【弁理士】

【氏名又は名称】 目次 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100086597

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026402

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムを吸蔵脱離可能な正極活物質を含む正極と、リチウムを吸蔵脱離可能な主活物質を含み、集電体に銅が用いられた負極とを備える非水電解質電池であって、

過放電状態において、負極から正極にリチウムを供給するための副活物質を前記負極が含み、該副活物質が正極にリチウムを供給することにより、負極の電位が銅の溶解する電位に到達する前に、正極におけるリチウムの吸蔵を飽和させて正極の電位を低下させ、電池電圧をカットすることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】 前記負極の主活物質が、炭素材料であり、前記副活物質が、炭素材料におけるリチウムの吸蔵脱離の電位より高く、かつ銅が溶解する電位より低い電位でリチウムを吸蔵脱離する活物質であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質電池。

【請求項 3】 前記副活物質がチタン酸リチウムであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の非水電解質電池。

【請求項 4】 チタン酸リチウムが、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{11}\text{O}_{20}$ 、及び $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 3 に記載の非水電解質電池。

【請求項 5】 チタン酸リチウムの粒子径が $5\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の非水電解質電池。

【請求項 6】 前記副活物質が初回の充電時に吸蔵し得る量のリチウムが、予め負極に与えられていることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の非水電解質電池。

【請求項 7】 予め負極に与えられる前記リチウムが、負極に金属リチウムを貼り付けることにより与えられていることを特徴とする請求項 6 に記載の非水電解質電池。

【請求項 8】 初回の負極充電容量／正極充電容量の比が、1.0 以上 1.

2 以下の範囲であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の非水電解質電池。

【請求項 9】 前記副活物質が、 $\{ \text{初回正極充電容量} \times \text{初回正極充放電効率} / 100 - \text{初回正極充電容量} + \text{初回負極充電容量} \times (100 - \text{初回負極充放電効率}) / 100 \}$ から計算される容量以上となるように含まれていることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の非水電解質電池。

【請求項 10】 リチウムを対極とした電位で 3.7 ～ 3.1 V までの放電容量が 5 mA h / g 以下である活物質を、前記正極活物質として用いることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の非水電解質電池。

【請求項 11】 コバルト酸リチウムまたはマンガン酸リチウムを、前記正極活物質として用いることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質電池に関するものであり、特に保護素子または保護回路などの二次的な機器による外部からの制御がなくとも用いることができるリチウムイオン二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

リチウムイオン二次電池においては、安全性や信頼性を確保するために高性能でかつ信頼性の高い電池材料を使用する一次対策の他に、PTC などの保護素子や PCB などの保護回路を付与して電池パックの信頼性を大幅に高めている。しかしながら、これらの部品は高価であり、かつ体積エネルギー密度を低下させるため、近年ではこれらの部品を除去するための電池材料及び電池構成の改良が進められている。

【0003】

過充電の対策としては、マンガン酸リチウム等の熱安定性の高い正極材料を用いたり、電解液を改良することにより、大幅に信頼性は向上している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、過放電については、電解液に有機溶媒を用いており、正極活物質に金属酸化物を用いているため、長期保存において自己放電が進行し、特に電池電圧が0V付近まで低下した場合には、負極の集電体である銅が溶解してしまうという問題があった。

【0005】

過放電に対する対策としては、従来から保護素子または保護回路等の二次的な機器による電圧の精密な制御が行われているが、これら機器を除去した場合には、材料及び設計での対応が必要となる。

【0006】

設計的なアプローチとしては、通常、負極電位支配で電圧の下限カットが起こるように設計されている電池を、正極電位支配で銅の溶解が起こらない電圧に下限カットがかかるようにする必要がある。このような場合、通常の方法を用いると、初回の充電時に負極上に正極からのリチウムが析出したり、過充電特性が極端に低下する問題があった。

【0007】

また、材料的なアプローチとしては、負荷特性の極めて悪い正極材料を用いることが有効であるが、電池の充放電特性を低下させるため、総合的な電池性能と過放電特性の改善は両立させることが困難であった。

【0008】

本発明の目的は、保護素子または保護回路などの二次的な機器による外部からの制御がなくとも、過放電による電池特性の劣化を防止することができる非水電解質電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の非水電解質電池は、リチウムを吸蔵脱離可能な正極活物質を含む正極と、リチウムを吸蔵脱離可能な主活物質を含み、集電体に銅が用いられた負極とを備える非水電解質電池であり、過放電状態において、負極から正極にリチウム

を供給するための副活物質を負極が含み、該副活物質が正極にリチウムを供給することにより、負極の電位が銅の溶解する電位に到達する前に、正極におけるリチウムの吸蔵を飽和させて正極の電位を低下させ、電池電圧をカットすることを特徴としている。

【0010】

本発明においては、過放電状態において、負極から正極にリチウムを供給するための副活物質が負極に含まれている。正極活物質としてコバルト酸リチウムまたはマンガン酸リチウムを用い、負極の主活物質として炭素材料を用いる場合、通常4.2～2.75Vの電池電圧の範囲内で充放電が行われる。従って、本発明における副活物質としては、2.75V以下の過放電領域において、負極から正極にリチウムを供給することができる副活物質が用いられる。

【0011】

本発明においては、副活物質が過放電状態において正極にリチウムを供給することにより、負極の電位が銅の溶解する電位に到達する前に、正極におけるリチウムの吸蔵を飽和させて正極の電位を低下させ、電池電圧をカットする。すなわち、過放電領域において、正極電位支配の設計とし、正極電位を低下させることにより、電池電圧をカットする。従って、副活物質としては、銅が溶解する電位より低い電位でリチウムを吸蔵脱離する活物質が用いられる。

【0012】

負極の主活物質が炭素材料である場合、副活物質としては、炭素材料におけるリチウムの吸蔵脱離の電位より高く、かつ銅が溶解する電位より低い電位でリチウムを吸蔵脱離する活物質が用いられる。銅が溶解する電位は、リチウムを対極とした電位（すなわちリチウムを基準とする電位）で3.0V以上であるので、3.0Vより低い電位でリチウムを吸蔵脱離する活物質が、本発明における副活物質として用いることができる。このような副活物質としては、例えばチタン酸リチウムが挙げられる。チタン酸リチウムとしては、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{11}\text{O}_{20}$ 、及び $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ が挙げられる。これらのチタン酸リチウムにリチウムを吸蔵させることにより、リチウムを脱離して負極から正極にリチウムを供給する副活物質とすることができる。

【 0 0 1 3 】

初回の充電時に副活物質がリチウムを吸蔵する場合には、副活物質が吸蔵し得る量のリチウムを、予め負極に与えておくことが好ましい。このようなりチウムは、例えば、負極に金属リチウムを貼り付けることにより予め負極に与えることができる。負極に貼り付けられた金属リチウムは、例えば炭素材料などの主活物質中に電気化学的に吸蔵されると考えられる。従って、このような場合、副活物質が初回の充電時に吸蔵し得る量のリチウムが、予め負極の炭素材料中に吸蔵されていることになる。

【 0 0 1 4 】

本発明の非水電解質二次電池において、副活物質は通常の充放電反応に関与しないので、通常の電池性能を確保しながら、過放電による電池特性の劣化を防止することができる。本発明によれば、過放電領域において、正極電位支配により電池電圧をカットすることができるので、負極の電位が銅の溶解する電位に到達する前に電池電圧をカットすることができる。このため、過放電により集電体の銅が溶解するのを防止することができる。

【 0 0 1 5 】

正極活物質にコバルト酸リチウム、負極活物質に黒鉛を用いたリチウム用二次電池においては、一般的に4.2～2.75Vの電圧領域において充放電がなされている。コバルト酸リチウムは約160mAh/gの容量を示し、初回の充放電効率が95～98%程度であるのに対し、黒鉛は350～380mAh/g程度の容量を示し、初回の充放電効率が90～94%程度である。充放電の際に正極と負極の間を移動可能なリチウムイオン量は、正極活物質量と負極の初回充放電効率でほとんど決定される。

【 0 0 1 6 】

充放電に伴う電極表面へのリチウムの析出は、電解液の分解や信頼性の低下を引き起こすため、電池設計時に、通常の使用範囲である4.2～2.75Vの電圧領域において、リチウムが析出しないように設計されている。すなわち、初回充電時の負極が吸蔵し得るリチウム量（初回負極充電容量）は、初回充電時に正極が脱離し得るリチウム量（初回正極充電容量）よりも多くなるように設定され

ている。

【0017】

本発明においては、初回の負極充電容量／正極充電容量の比が、1.0以上1.2以下の範囲であることが好ましい。正極充電容量が大きくなり過ぎると、リチウム金属の析出が生じ信頼性が低下する場合がある。また、負極充電容量が大きくなり過ぎると、初回充放電時に負極で消費される負極容量が増加するため、エネルギー密度が低くなる場合がある。このような観点から、初回の負極充電容量／正極充電容量の比は、上記範囲内であることが好ましい。

【0018】

本発明において、副活物質の量は、過放電状態において、負極の電位が銅の溶解する電位に到達する前に、正極におけるリチウムの吸蔵を飽和させる量用いられる。このような量は、 $\{ \text{初回正極充電容量} \times \text{初回正極充放電効率} / 100 - \text{初回正極充電容量} + \text{初回負極充電容量} \times (100 - \text{初回負極充放電効率}) / 100 \}$ から計算することができる。上記の式は、以下のように、正極有効容量から、正極と負極の間で移動可能なりチウムの量を差し引いた値を示している。

【0019】

$\text{初回正極充電容量} \times \text{初回正極充電効率} / 100 = \text{正極有効容量}$

$\text{初回正極充電容量} - \text{初回負極充電容量} \times (100 - \text{初回負極充電効率}) / 100 = \text{正極と負極の間で移動可能なりチウム量}$

従って、上記の式で計算される容量以上となるように副活物質量を負極に含ませておくことにより、過放電状態において負極から正極にリチウムを供給し正極におけるリチウムの吸蔵を飽和させることができる。

【0020】

本発明において、副活物質としてチタン酸リチウムを用いる場合、チタン酸リチウムの粒子径は5 μm 以下であることが好ましい。これは、チタン酸リチウムの粒子が一般に硬いため、炭素材料等の主活物質と混合して塗布する場合、塗布後圧延する際に集電体である銅箔に物理的ダメージを与えやすいからである。すなわち、電極の表面に凹凸が多く形成されると、充放電反応がスムーズに進行しないばかりでなく、電極の巻取りの際に品質の面で不良品が発生する場合が多く

なる。また、負極のスラリーにおいて、粒子径の大きなチタン酸リチウムを用いると、分散性が低下するため、このような観点からもチタン酸リチウムの粒子径は小さいことが好ましい。

【0021】

圧延する際の銅箔へのダメージを低減する観点からは、チタン酸リチウムの粒子径は $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下である。また、スラリー分散性の観点からは、チタン酸リチウムの粒子径は $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下である。

【0022】

本発明において、負極の主活物質は、副活物質よりも低い電位でリチウムを吸蔵脱離することができる活物質であれば特に限定されるものではないが、一般には炭素材料が好ましく用いられる。炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化性炭素、及びフェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等が挙げられる。これらのものは1種を単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。また、酸化錫、金属リチウム、珪素などのリチウムイオンを吸蔵脱離可能な材料を混合して用いてもよい。

【0023】

本発明の負極集電体には銅が用いられている。従って、集電体は銅箔であってもよいし、銅合金箔であってもよい。また、銅箔の上に金属層を被覆したものや、金属箔の上に銅を被覆したものであってもよい。

【0024】

本発明において、正極活物質は、リチウムを吸蔵脱離可能な活物質であれば特に限定されるものではないが、リチウムを対極とした電位で $3.7\sim 3.1\text{V}$ までの放電容量が 5mAh/g 以下である活物質が好ましく用いられる。すなわち、 $3.7\sim 3.1\text{V}$ の放電末期において、電圧が急激に低下する活物質が好ましく用いられる。これは、本発明においては、過放電状態において電池電圧が正極支配となるため、過放電状態の放電末期において、正極電位を急激に低下させることにより、負極の電位が銅の溶解電位に到達する前に、確実に電池電圧をカットすることができるようにするためである。

【 0 0 2 5 】

上記のような観点から、本発明における正極活物質としては、コバルト酸リチウムまたはマンガン酸リチウムが好ましく用いられる。

また、正極活物質としては、初回の充放電効率が、負極活物質の初回の充放電効率よりも高いような材料が好ましく用いられる。

【 0 0 2 6 】

すなわち、このような正極活物質と負極活物質の組み合わせにおいて、本発明に従い副活物質を用いることにより、過放電状態において正極電位支配として、電池電圧をカットすることができるからである。

【 0 0 2 7 】

本発明において用いられる非水電解液は、特に限定されるものではなく、非水電解質電池において用いられる電解液を一般に用いることができる。溶質としてはリチウム塩が用いられ、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ 〔但し、 $1 \leq x \leq 6$ 、 $n = 1$ または 2 〕などが挙げられる。これらの1種もしくは2種以上を混合して使用することができる。また、溶質の濃度は、特に限定されるものではないが、電解液1リットル当たり0.2～1.5モル程度が好ましい。

【 0 0 2 8 】

電解液の溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。溶媒は単独で用いてもよいが、2種以上混合して使用してもよい。溶媒を混合する場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを組み合わせ用いることが好ましい。環状カーボネートとしては特にエチレンカーボネートが好ましく、鎖状カーボネートとしてはジエチルカーボネートが特に好ましい。

【 0 0 2 9 】

また、本発明の非水電解質電池は、ゲル状電解質を用いたポリマー電池であってもよい。ポリマー材料としては、ポリエーテル系固体高分子、ポリカーボネート系固体高分子、ポリアクリロニトリル系固体高分子、及びこれらの2種以上の

共重合体もしくは架橋高分子が挙げられ、これらのポリマー材料とリチウム塩と電解質を組み合わせることでゲル状にした固体電解質が用いられる。

【0030】

一般に、集電体の銅の溶解は、低率で放電を行った場合に生じやすい。すなわち、低率で放電を行えば、負極中にリチウムが残存しない状態が形成され、これによって負極の電位が上昇し、銅が溶解する電位に到達することとなる。1C等のハイレートで放電した場合には、正極及び負極のそれぞれの活物質の負荷特性が強く影響するため、負極中にリチウムが残存しやすく、銅の溶解等の問題を生じにくい。

【0031】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明を逸脱しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0032】

（実施例）

〔正極の作製〕

正極活物質としてコバルト酸リチウムを用い、これに炭素導電剤としてのグラファイトをコバルト酸リチウム：グラファイト＝92：5の質量比となるように混合し正極合剤粉末とし、これをメカノフュージョン装置（ホソカワミクロン社製、AF-15F）内に200g充填し、回転数1500rpmで10分間作動させて、圧縮・衝撃・剪断作用により、混合した。次に、この正極合剤粉末を、フッ素系樹脂結着剤であるポリフッ化ビニリデン（PVDF）に、活物質：PVDF＝97：3の質量比となるようにN-メチルピロリドン溶剤中で混合して、正極合剤スラリーを作製した。得られた正極合剤スラリーを、アルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥した後圧延して正極とした。なお、正極合剤の塗布量は5.19gであった。

【0033】

〔負極の作製〕

負極の主活物質としては黒鉛を用い、副活物質としてはチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) を用い、これに SBR (スチレンブタジエンゴム) を混合した。この混合物を、銅箔の両面に塗布した後、乾燥し、圧延して負極とした。黒鉛とチタン酸リチウムの混合量は、黒鉛約 2.60 g に対し、チタン酸リチウム 0.246 g となるように混合した。また、SBR は、黒鉛 : SBR = 98 : 2 の質量比となるように混合した。また、主活物質及び副活物質を塗布していない銅箔部分の上に、9.6 mg の金属リチウムホイルを貼り付けた。また、チタン酸リチウムとしては、平均粒子径 (D_{50}) が $3\ \mu\text{m}$ の粒子を用いた。

【0034】

〔電池の作製〕

上記の正極及び負極にそれぞれリードで端子を取り付けた後、正極と負極の間にポリエチレン製のセパレータを挟み、これを渦巻き状に巻き取ったものを、アルミニウムラミネートからなる電池外装体に入れた後、電解液を注入し、その後封止して電池を作製した。なお、電解液としては、 LiPF_6 を 1 モル / リットルの割合で、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの 3 : 7 の容積比の混合溶媒に溶解したものをを用いた。電解液を注入した後、電池を 60°C 15 時間エージングさせ、負極に取り付けた金属リチウムホイルから、リチウムを負極の黒鉛内に吸蔵させた。

【0035】

〔電池の設計〕

以上のようにして作製した電池における正極及び負極の設計値を以下に説明する。

【0036】

正極活物質として用いたコバルト酸リチウムの初回充放電効率は 96 % であり、初回充電容量は $165\ \text{mAh/g}$ である。また、正極合剤中の 92 重量 % が活物質である。

【0037】

負極の主活物質として用いた黒鉛の初回充放電効率は 93 % であり、初回充電容量は $380\ \text{mAh/g}$ である。負極の主活物質と結着剤の合計の 98 重量 % が

主活物質である。

【0038】

初回の負極充電容量／正極充電容量の比は1.15に設計されている。

正極の塗布量は5.19 gであるので、初回正極充電容量は以下ようになる。

。

【0039】

初回正極充電容量 = $165 \text{ mA h} / \text{g} \times 5.19 \text{ g} \times 0.92 = 788 \text{ mA h}$

また、初回充放電効率が96%であるので、正極有効容量は以下ようになる。

。

【0040】

正極有効容量 = $788 \text{ mA h} \times 0.96 = 756 \text{ mA h}$

負極主活物質と結着剤の塗布量は2.65 gであるので、初回負極充電容量は以下ようになる。

【0041】

初回負極充電容量 = $380 \text{ mA h} / \text{g} \times 2.65 \text{ g} \times 0.98 = 987 \text{ mA h}$

また、正極と対向している部分の負極主活物質とバインダーの合計塗布量は2.44 gであり、活物質としては2.39 gであるので、正極と対向している負極部分の初回充電容量及び有効容量はそれぞれ以下の通りになる。

【0042】

初回負極充電容量（対向部） = $2.39 \text{ g} \times 380 \text{ mA h} / \text{g} = 908 \text{ mA h}$

負極有効容量（対向部） = $2.39 \text{ g} \times 380 \text{ mA h} / \text{g} \times 0.93 = 845 \text{ mA h}$

上記の初回の負極充電容量／正極充電容量の比 = 1.15は、初回負極充電容量（対向部）／初回正極充電容量 = $908 \text{ mA h} / 788 \text{ mA h}$ から計算されるものである。

【0043】

また、上記の初回正極充電容量と初回負極充電容量から、正極と負極の間を移動可能なりチウム量（移動可能Li量）が以下のように計算される。ここで計算に用いている初回負極充電容量は、対向部以外の活物質も含まれている。これは

、初回充電による負極でのリチウムの消費は、負極活物質の電気化学反応であるので、活物質の総量に依存しているからである。

【0044】

$$\text{移動可能 Li 量} = 788 \text{ mAh} - 987 \text{ mAh} \times (100 - 93) / 100 = 788 \text{ mAh} - 69 \text{ mAh} = 719 \text{ mAh}$$

以上のことから、完全に放電を行った場合に負極から正極に戻るリチウム量は 719 mAh であることがわかる。また、正極が吸蔵し得るリチウム量は 756 mAh であることがわかる。従って、正極が吸蔵し得るリチウム量は、負極から正極に戻るリチウム量よりも 37 mAh 多くなっている。この 37 mAh は、完全に放電が行われた場合においても、正極がさらに吸蔵し得るリチウム量である。本発明においては、この正極が吸蔵し得るリチウム量を、過放電状態において副活物質からリチウムを供給することにより、飽和させる。

【0045】

本実施例において用いているチタン酸リチウムの量は 0.246 g である。チタン酸リチウムの充電容量は 150 mAh/g であるので、この量は正極においてさらににリチウムが吸蔵し得る量である 37 mAh に相当する。また、負極に貼り付けた金属リチウムホイル 9.6 mg も、金属リチウムの充電容量が 3861 mAh/g であるので、37 mAh に相当する。

【0046】

〔過放電特性の測定〕

作製した電池について、25℃で700 mAの定電流で4.2 Vまで充電した後、35 mA以下の電流値になるまで4.2 Vで定電圧充電を行った。その後、5 mAの定電流で2.7 Vまで放電し、さらに1 mAの定電流で0.0 Vまで放電した。

【0047】

図1は、2.75 V以下の過放電領域における電池電圧、正極電位、及び負極電位を示す図である。図1に示すように、電池電圧が2.4 V付近において、チタン酸リチウムの放電であるプラト一部分が認められる。このようなプラト一部分において、負極電位は1.5 Vである。プラト一部分の領域において、負極か

ら正極にリチウムが供給され、正極におけるリチウムの吸蔵が飽和すると、正極電位が低下する。このため、負極電位が、銅箔が溶解する電位である 3.0 V 以上に到達する前に、電池電圧がカットされる。

【0048】

なお、このような過放電特性は、充放電サイクルを数回行っても良好な可逆性を示すものであり、負極電位は銅が溶解する電位に達することはなかった。また、ICP 及び EPMA による測定でも、電解液中への銅の溶出は確認されなかった。

【0049】

(比較例)

〔負極の作製〕

上記実施例の負極の作製において、チタン酸リチウムを混合せず、また負極の集電体の上に金属リチウムホイルを貼り付けない以外は、上記実施例と同様にして負極を作製した。

【0050】

〔電池の作製〕

上記の負極を用いること以外は、上記実施例と同様にして電池を作製した。

【0051】

〔過放電特性の測定〕

上記実施例と同様にして得られた比較例の電池について、過放電特性を測定した。

【0052】

図2は、測定結果を示す図である。図2に示すように、電池電圧が0.3 V 付近の所で、通常の充放電反応とは異なるプラトー部分が表れている。また、負極電位も、これに対応して、3.0 V 以上に上昇している。ICP 及び EPMA の測定の結果、電解液中に銅が溶解していることが確認された。従って、このプラトー部分に対応する領域において、負極の集電体である銅箔から銅が電解液に溶解していることがわかる。従って、このような過放電により、大幅に電池の充電特性が低下し、電池特性の劣化が生じることがわかる。

【0053】

（正極活物質の放電末期における電圧特性の評価）

図3は、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、及びニッケルコバルト酸リチウムの放電末期における電圧変化を示す図である。正極活物質として、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、及びニッケルコバルト酸リチウムを用い、上記正極の作製と同様にして、正極を作製し、対極及び参照極に金属リチウムホイルを用いた3極式セルを作製した。0.25 mA cm⁻² / 4.3 V（終止電流0.5 mA）で充電した後、0.25 mA cm⁻²の電流で3.10 Vまで放電を行い、放電容量と電極電位の関係を測定した。測定結果を図3に示す。

【0054】

図3から明らかなように、コバルト酸リチウム及びマンガン酸リチウムは、3.7～3.1 Vまでの放電容量が5 mA h / g以下となる放電曲線を示している。従って、放電末期において電圧低下が急激であるため、本発明において用いる正極活物質として適するものであることがわかる。

【0055】

【発明の効果】

本発明によれば、保護素子または保護回路などの二次的な機器による外部からの制御がなくとも、過放電による電池特性の劣化を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に従う実施例における過放電特性を示す図。

【図2】

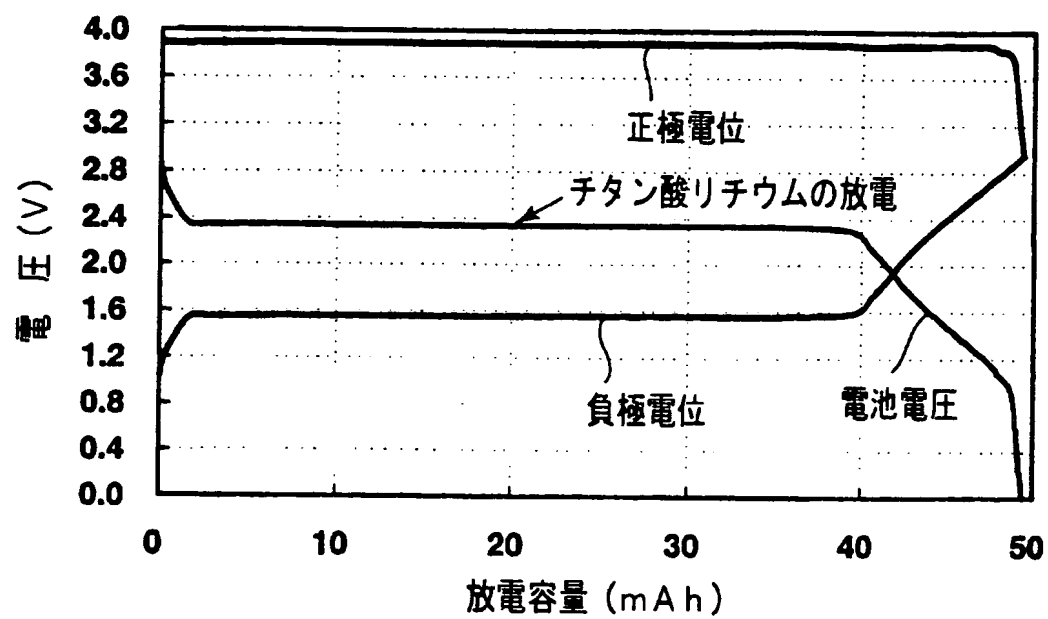
比較例における過放電特性を示す図。

【図3】

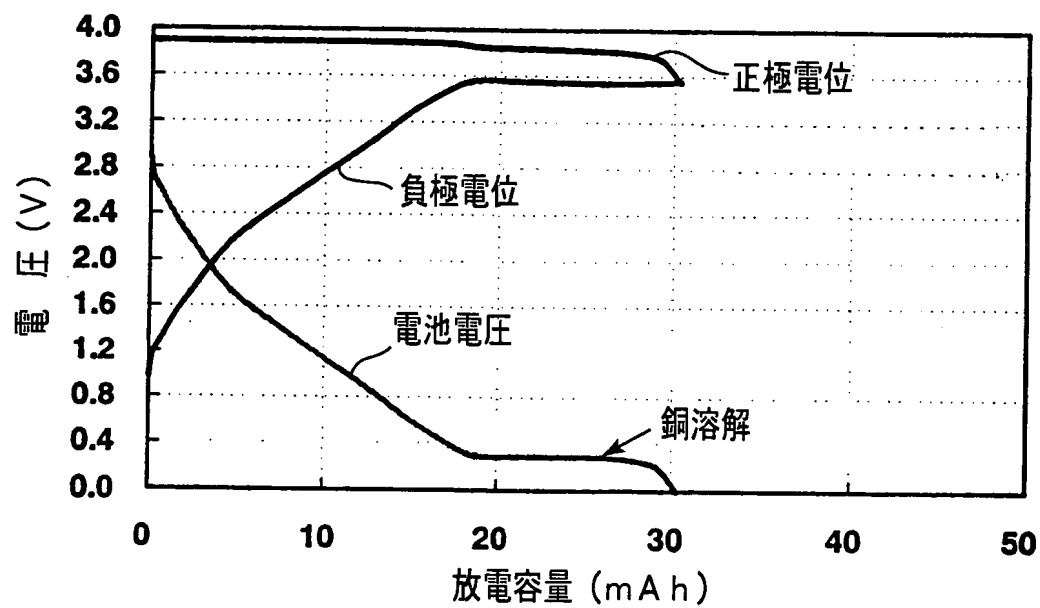
正極活物質の放電末期における電圧変化を示す図。

【書類名】 図面

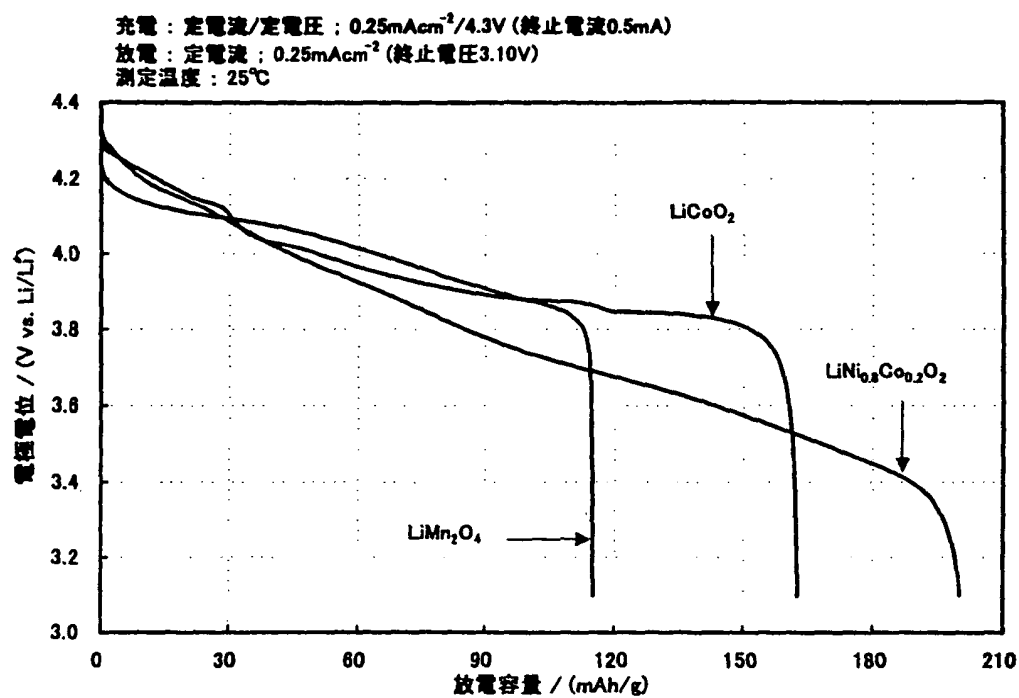
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 保護素子または保護回路などの二次的な機器による外部からの制御がなくとも、過放電による電池特性の劣化を防止することができる非水電解質電池を得る。

【解決手段】 リチウムを吸蔵脱離可能な正極活物質を含む正極と、リチウムを吸蔵脱離可能な主活物質を含み、集電体に銅が用いられた負極とを備え、過放電状態において、負極から正極にリチウムを供給するための副活物質を負極が含み、該副活物質が正極にリチウムを供給することにより、負極の電位が銅の溶解する電位に到達する前に、正極におけるリチウムの吸蔵を飽和させて電極の電位を低下させ、電池電圧をカットすることを特徴としている。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
氏 名 三洋電機株式会社